

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 008 586 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
14.06.2000 Patentblatt 2000/24(51) Int. Cl.⁷: C07C 255/41, C07C 69/618,
A61K 7/42

(21) Anmeldenummer: 99122878.4

(22) Anmeldetag: 18.11.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

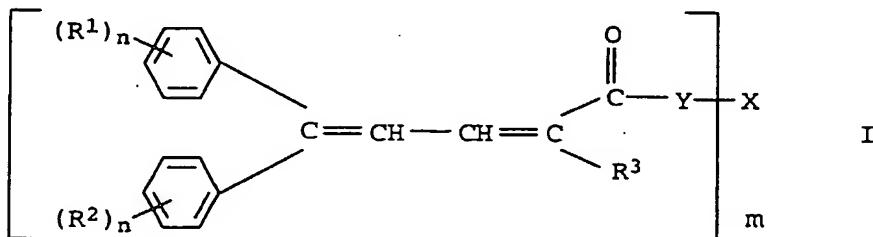
(30) Priorität: 11.12.1998 DE 19857127

(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• Habeck, Thorsten, Dr.
67149 Meckenheim (DE)
• Wünsch, Thomas, Dr.
67346 Speyer (DE)
• Westenfelder, Horst
67435 Neustadt (DE)

(54) Oligomere Diarylbutadiene

(57) Oligomere 4,4-Diarylbutadiencarbonsäureester bzw. -amide der Formel I

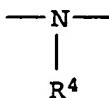


in der

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, araliphatischen oder heterocyclischen Rest oder wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten, bedeuten;

R³ einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, araliphatischen oder heterocyclischen Rest oder ein Rest, der über eine Carbonyl-, Sulfonyl- oder eine Phosphonylgruppe gebunden ist oder eine Carbonsäureester- oder eine Cyanogruppe bedeutet;

Y für die Gruppe —O— oder



steht, in der

EP 1 008 586 A1

EP 1 008 586 A1

R⁴ Wasserstoff, einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, araliphatischen oder heterocyclischen Rest und

m die Werte 2 bis 10,

n die Werte 1 bis 3 und

X den m-wertigen Rest eines Polyols mit 2 bis 10 Hydroxylgruppen bedeuten.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue oligomere 4,4-Diarylbutadiencarbonsäureester bzw. -amide und ihre Verwendung als Lichtschutzmittel sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

5 [0002] Die in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzten Lichtschutzmittel haben die Aufgabe, schädigende Einflüsse des Sonnenlichts auf die menschliche Haut zu verhindern oder zumindest in ihren Auswirkungen zu reduzieren. Daneben dienen diese Lichtschutzmittel aber auch dem Schutz weiterer Inhaltsstoffe vor Zerstörung oder Abbau durch UV-Strahlung. In haarkosmetischen Formulierungen soll eine Schädigung der Keratinfaser durch UV-Strahlen vermieden werden.

10 [0003] Das an die Erdoberfläche gelangende Sonnenlicht hat einen Anteil an UV-B- (280 bis 320 nm) und an UV-A-Strahlung (> 320 nm), welche sich direkt an den Bereich des sichtbaren Lichtes anschließen. Der Einfluß auf die menschliche Haut macht sich besonders bei der UV-B-Strahlung durch Sonnenbrand bemerkbar. Dementsprechend bietet die Industrie eine größere Zahl von Substanzen an, welche die UV-B-Strahlung absorbieren und damit den Sonnenbrand verhindern.

15 [0004] Nun haben dermatologische Untersuchungen gezeigt, daß auch die UV-A-Strahlung durchaus Hautschädigungen und Allergien hervorrufen kann, indem beispielsweise das Keratin oder Elastin geschädigt wird. Hierdurch werden Elastizität und Wasserspeichervermögen der Haut reduziert, d.h. die Haut wird weniger geschmeidig und neigt zur Faltenbildung. Die auffallend hohe Hautkrebshäufigkeit in Gegenden starker Sonneneinstrahlung zeigt, daß offenbar auch Schädigungen der Erbinformationen in den Zellen durch Sonnenlicht, speziell durch UV-A-Strahlung, hervorgerufen werden. All diese Erkenntnisse lassen daher die Entwicklung effizienter Filtersubstanzen für den UV-A-Bereich notwendig erscheinen.

20 [0005] Es besteht ein wachsender Bedarf an Lichtschutzmitteln für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen, die vor allem als UV-A-Filter dienen können und deren Absorptionsmaxima deshalb im Bereich von ca. 320 bis 380 nm liegen sollten. Um mit einer möglichst geringen Einsatzmenge die gewünschte Wirkung zu erzielen, sollten derartige Lichtschutzmittel zusätzlich eine hoch spezifische Extinktion aufweisen. Außerdem müssen Lichtschutzmittel für kosmetische Präparate noch eine Vielzahl weiterer Anforderungen erfüllen, beispielsweise gute Löslichkeit in kosmetischen Ölen, hohe Stabilität der mit ihnen hergestellten Emulsionen, toxikologische Unbedenklichkeit sowie geringen Eigengeruch und geringe Eigenfärbung.

25 [0006] Eine weitere Anforderung, der Lichtschutzmittel genügen müssen, ist eine ausreichende Photostabilität. Dies ist aber mit den bisher verfügbaren UV-A absorbierenden Lichtschutzmitteln nicht oder nur unzureichend gewährleistet.

30 [0007] In der französischen Patentschrift Nr. 2 440 933 wird das 4-(1,1-Dimethylethyl)-4'-methoxydibenzoylmethan als UV-A-Filter beschrieben. Es wird vorgeschlagen, diesen speziellen UV-A-Filter, der von der Firma GIVAUDAN unter der Bezeichnung "PARSOL 1789" verkauft wird, mit verschiedenen UV-B-Filtern zu kombinieren, um die gesamten UV-Strahlen mit einer Wellenlänge von 280 bis 380 nm zu absorbieren.

35 [0008] Dieser UV-A-Filter ist jedoch, wenn er allein oder in Kombination mit UV-B-Filtern verwendet wird, photochemisch nicht beständig genug, um einen anhaltenden Schutz der Haut während eines längeren Sonnenbades zu gewährleisten, was wiederholte Anwendungen in regelmäßigen und kurzen Abständen erfordert, wenn man einen wirk samen Schutz der Haut gegen die gesamten UV-Strahlen erzielen möchte.

40 [0009] Deshalb sollen gemäß EP-A-0 514 491 die nicht ausreichend photostabilen UV-A-Filter durch den Zusatz von 2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäureestern stabilisiert werden, die selbst im UV-B-Bereich als Filter dienen.

45 [0010] Weiterhin wurde gemäß EP-A-0 251 398 schon vorgeschlagen, UV-A-und UV-B-Strahlung absorbierende Chromophore durch ein Bindeglied in einem Molekül zu vereinen. Dies hat den Nachteil, daß einerseits keine freie Kombination von UV-A- und UV-B-Filtern in der kosmetischen Zubereitung mehr möglich ist und daß Schwierigkeiten bei der chemischen Verknüpfung der Chromophore nur bestimmte Kombinationen zulassen.

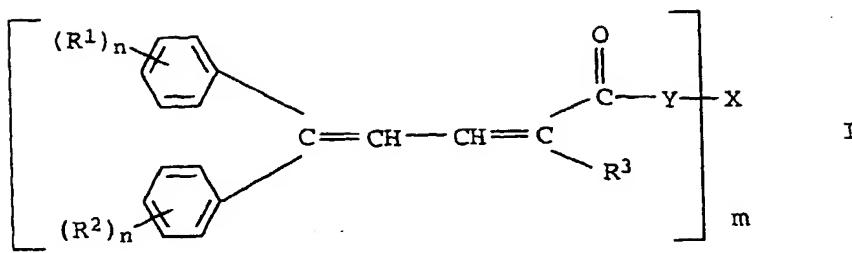
50 [0011] US 4,950,467 beschreibt die Verwendung von 2,4-Pentadiensäurederivaten als UV-Absorber in kosmetischen Präparaten. Die in dieser Patentschrift bevorzugt genannten Monoaryl-substituierten Verbindungen haben ebenfalls den Nachteil, daß sie nicht genügend photostabil sind.

55 [0012] Es bestand daher die Aufgabe, Lichtschutzmittel für kosmetische und pharmazeutische Zwecke vorzuschlagen, die im UV-A-Bereich mit hoher Extinktion absorbieren, die photostabil sind, eine geringe Eigenfarbe d.h. eine scharfe Bandenstruktur aufweisen und je nach Substituent in Öl oder Wasser löslich sind.

[0013] Die Aufgabe wurde in der nicht-vorveröffentlichten DE-A 19755649 (O.Z. 48641) mit monomeren 4,4-Diarylbutadienen, die in 1-Stellung funktionalisiert sind, bereits im wesentlichen gelöst, mit der Einschränkung, daß die Aufgabe fortbestand, Lichtschutzmittel zu finden, die neben den genannten Eigenschaften eine geringe Hauptpenetration aufweisen.

[0014] Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst mit neuen oligomeren 4,4-Diarylbutadiencarbonsäureestern oder -amiden der Formel I

5



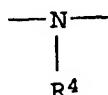
10

in der

15 R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, araliphatischen oder heterocyclischen Rest oder wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten, bedeuten;

20 R³ einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, araliphatischen oder heterocyclischen Rest oder ein Rest, der über eine Carbonyl-, Sulfonyl- oder eine Phosphorylgruppe gebunden ist oder eine Carbonsäureester- oder eine Cyanogruppe bedeutet;

25 Y für die Gruppe —O— oder



30

steht, in der

R⁴ Wasserstoff, einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, araliphatischen oder heterocyclischen Rest und

35 m die Werte 2 bis 10,

n die Werte 1 bis 3 und

40 X den m-wertigen Rest eines Polyols mit 2 bis 10 Hydroxylgruppen bedeuten.

[0015] Insbesondere haben die Variablen die folgenden Bedeutungen:

45 R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxy carbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

50 R³ Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, O=S(-R⁵)=O, O=S(-OR⁵)=O, R⁷O-P(-OR⁸)=O, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

55 R⁴ bis R⁸ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, jeweils gegebenenfalls substituiert;

wobei die Variablen R⁵ bis R⁸ untereinander, jeweils zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können.

[0016] Als Alkyreste R¹ bis R⁸ seien verzweigte oder unverzweigte C₁-C₂₀-Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-

Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl 2-methylpropyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder n-Eicosyl genannt.

[0017] Als Alkenylreste R¹ bis R⁸ seien verzweigte oder unverzweigte C₂-C₁₀-Alkenylketten, bevorzugt Vinyl, Propenyl, Isopropenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 2-Methyl-1-but enyl, 2-Methyl-2-but enyl, 3-Methyl-1-but enyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 1-Heptenyl, 2-Heptenyl, 1-Octenyl oder 2-Octenyl genannt.

[0018] Als Cycloalkylreste seien für R¹ bis R⁸ bevorzugt verzweigte oder unverzweigte C₃-C₁₀-Cycloalkylketten wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclopropyl, 1-Ethylcyclopropyl, 1-Propylcyclopropyl, 1-Butylcyclopropyl, 1-Pentylcyclopropyl, 1-Methyl-1-Butylcyclopropyl, 1,2-Dimethylcyclopropyl, 1-Methyl-2-Ethylcyclopropyl, Cyclooctyl, Cyclononyl oder Cyclodecyl genannt.

[0019] Als Cycloalkenylreste seien für R¹ bis R⁸ bevorzugt verzweigte oder unverzweigte, C₃-C₁₀-Cycloalkenylketten mit einer oder mehreren Doppelbindungen wie Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, 1,3-Cyclohexadienyl, 1,4-Cyclohexadienyl, Cycloheptenyl, Cycloheptatrienyl, Cyclooctenyl, 1,5-Cyclooctadienyl, Cyclooctatetraenyl, Cyclononenyl oder Cyclodecyl genannt.

[0020] Die Cycloalkenyl- und Cycloalkylreste können ggf. mit einem oder mehreren, z.B. 1 bis 3 Resten wie Halogen z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder anderen Resten substituiert sein oder 1 bis 3 Heteroatome wie Schwefel, Stickstoff, dessen freie Valenzen durch Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl abgesättigt sein können oder Sauerstoff im Ring enthalten.

[0021] Als Bicycloalkyl- oder Bicycloalkenylreste seien für R³ bis R⁸ gesättigte oder ungesättigte C₇-C₁₀ bicyclische Ringsysteme, insbesondere bicyclische Terpene wie Pinan-, Pinen-, Bornan-, Campherderivate oder auch Adamantan genannt.

[0022] Als Alkoxyreste für R¹ und R² kommen solche mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 8 C-Atomen in Betracht.

[0023] Beispiele sind zu nennen:

30

Methoxy-	Ethoxy-
Isopropoxy-	n-Propoxy-
1-Methylpropoxy-	n-Butoxy-
n-Pentoxy-	2-Methylpropoxy-
3-Methylbutoxy-	1,1-Dimethylpropoxy-
2,2-Dimethylpropoxy-	Hexoxy-
1-Methyl-1-ethylpropoxy-	Heptoxy-
Octoxy-	2-Ethylhexoxy-

35

40

45

[0024] Alkoxy carbonylreste für R¹ und R² sind z.B. Ester, die die oben genannten Alkoxyreste oder Reste von höheren Alkoholen z.B. mit bis zu 20 C-Atomen, wie iso-C₁₅-Alkohol, enthalten.

[0025] Als Mono- oder Dialkylaminoreste für R¹ und R² kommen solche in Betracht, die Alkylreste mit 1 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Methyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, 2-Ethylhexyl-, Isopropyl-, 1-Methylpropyl-, n-Pentyl-, 3-Methylbutyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, 1-Methyl-1-ethylpropyl- und Octyl.

[0026] Unter Aryl sind aromatische Ringe oder Ringsysteme mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen im Ringsystem zu verstehen, beispielsweise Phenyl oder Naphthyl, die ggf. mit einem oder mehreren Resten wie Halogen z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder anderen Resten substituiert sein können. Bevorzugt sind ggf. substituiertes Phenyl, Methoxyphenyl und Naphthyl.

[0027] Heteroaryl-Reste sind vorteilhaftweise einfache oder kondensierte aromatische Ringsysteme mit einem oder mehreren heteroaromatischen 3- bis 7-gliedrigen Ringen. Als Heteroatome können ein oder mehrere Stickstoff-, Schwefel- und/oder Sauerstoffatome im Ring oder Ringsystem enthalten sein.

[0028] Hydrophile d.h. die Wasserlöslichkeit der Verbindungen der Formel I ermögliche Reste für R¹ und R² sind z.B. Carboxy- und Sulfoxyreste und insbesondere deren Salze mit beliebigen physiologisch verträglichen Kationen, wie die Alkalialze oder wie die Trialkylammoniumsalze, wie Tri-(hydroxylalkyl)-ammoniumsalze oder die 2-Methyl-

EP 1 008 586 A1

propan-1-ol-2-ammoniumsalze. Ferner kommen Ammonium-, insbesondere Alkylammoniumreste mit beliebigen physiologisch verträglichen Anionen in Betracht.

[0029] Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I, in der

5 R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R³ Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

10 R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert und

n 1 bis 3

bedeuten.

15 [0030] Als C₁-C₁₂-Alkylreste seien für R¹ bis R⁶ besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 2-Ethylhexyl genannt.

[0031] Als Cycloalkylreste seien für R³ bis R⁶ besonders bevorzugt verzweigtes oder unverzweigtes Cyclopentyl und Cyclohexyl genannt.

20 [0032] Als Mono- oder Dialkylaminoreste kommen für R¹ und R² besonders bevorzugt Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, 2-Ethylhexyl in Betracht.

[0033] Als Bicycloalkylreste seien für R³ bis R⁶ besondere bevorzugt Campherderivate genannt.

[0034] Die Substituenten R¹ und R² können jeweils in ortho, meta und/oder para Position am Aromaten gebunden sein. Im Falle von disubstituierten Aromaten (n = 2) können R¹ und R² in ortho/para oder meta/para Position vorliegen.

25 Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I mit n = 1, in denen R¹ gleich R² ist und beide Reste in der para-Position vorliegen.

[0035] Ganz besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I, in der

30 R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R³ Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₇-C₁₀-Bicycloalkyl bedeuten.

[0036] Ebenfalls bevorzugt ist die Verwendung solcher Verbindungen der Formel I, in der

35 R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R³ COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶;

40 R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert und

n 1 bis 3

45 bedeuten, da diese Verbindungen besonders photostabil und gleichzeitig farblos sind.

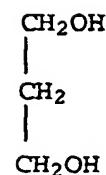
[0037] Besonders bevorzugt sind oligomere 4,4-Diarylbutadien-1-carbonsäureester, die in 1-Stellung noch eine Cyangruppe, eine Alkylcarbonyl- oder eine Carbonsäureestergruppe tragen.

[0038] Die Reste X leiten sich von mindestens m-wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen ab. Sie weisen in der Regel 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 und insbesondere 2 bis 4 OH-Gruppen auf.

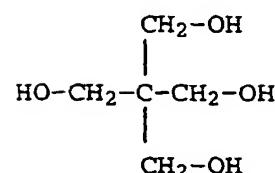
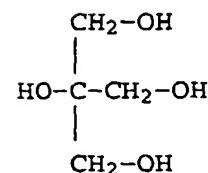
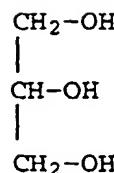
50 [0039] Diese Alkohole können linear oder verzweigt sein, und ihre C-Ketten können durch ein oder mehrere Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Iminogruppen (-NH-) oder C₁-C₄-Alkyliminogruppen unterbrochen sein.

[0040] Die Gruppierung X leitet sich vorzugsweise von folgenden bekannten Polyolen ab:

5

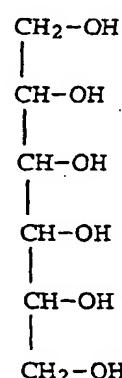
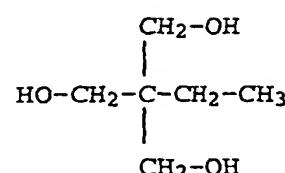
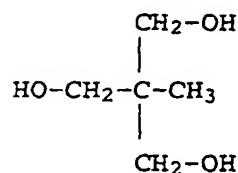


10



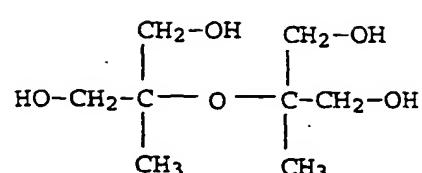
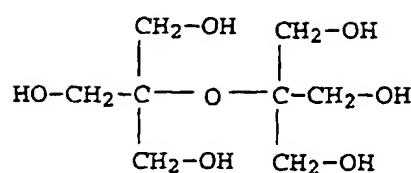
15

20



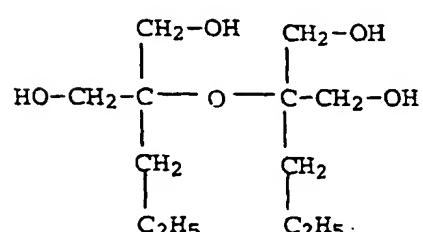
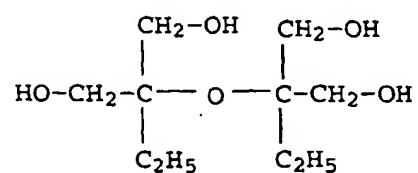
25

30



35

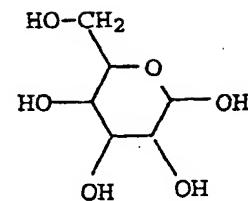
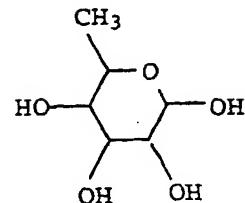
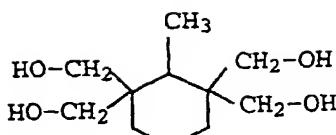
40



45

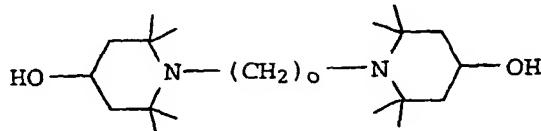
55

EP 1 008 586 A1



10

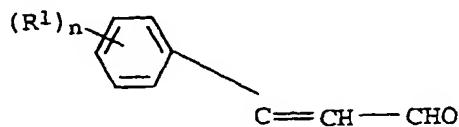
15



wobei o einen Wert von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6 bedeutet, besonders bevorzugt jedoch für 2 steht.

20 [0041] Die Herstellung der neuen Verbindungen der Formel I erfolgt durch Knoevenagel-Kondensation von m mol Aldehyden der Formel III

25



III,

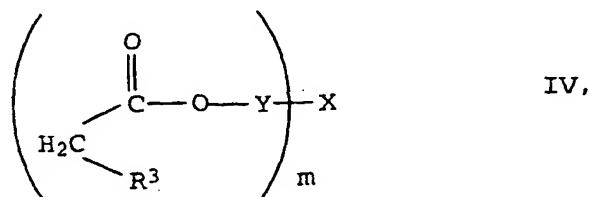
30



in der R¹, R² und n die oben angegebenen Bedeutungen haben mit oligomeren, gegebenenfalls substituierten Essigsäureestern der Formel IV

35

40



45

in der R³, Y, X und m die oben angegebenen Bedeutungen haben.

[0042] Die Umsetzung kann z.B. in aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Xylool durchgeführt werden (s. z.B. Organikum, Ausgabe 1976, S. 572). Bevorzugt werden jedoch polare organische Lösungsmittel wie Dimethylformamid,

50 Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Trialkylorthoformiat oder Alkohole wie n-Propanol, n-Butanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Ethylenglykolmonomethylether, Cyclohexanol oder ähnliche Verbindungen verwendet. Bilden die verwendeten Ausgangsverbindungen bereits eine flüssige Mischung, kann auf ein zusätzliches Lösungsmittel verzichtet werden. Die Reaktionstemperaturen liegen bevorzugt zwischen 20 und 180°C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 150°C. Der Druck ist bevorzugt normaler Atmosphärendruck. In Abhängigkeit von der Reaktivität der eingesetzten Verbindung IV ist die Verwendung eines Katalysators bzw. eines Katalysatorgemisches vorteilhaft. Als Katalysatoren eignen sich z.B. Ammoniumacetat, Piperidin und β-Alanin und deren Acetate.

55 [0043] Als Katalysatoren für die Umsetzung können bei sehr langen Reaktionszeiten zusätzlich Lewis-Säuren wie AlCl₃, ZrCl₄, TiCl₄ oder vor allem ZnCl₂ in den hierfür üblichen Mengen verwendet werden.

[0044] Die substituierten Essigester IV können beispielsweise durch Umsetzung von z.B. Cyanessigsäure oder

deren Estern mit den entsprechenden Polyolen X(OH)_m in Gegenwart eines Katalysators wie Borsäure, Na₂CO₃ oder K₂CO₃ oder Tetrabutylorthotitanat vorzugsweise in Toluol oder Xylool hergestellt werden.

[0045] Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel 1 können prinzipiell in ihren verschiedenen geometrischen Isomeren, d.h. mit einem Z,Z; Z,E; E,Z und/oder E,E-konfigurierten Diensystem, vorliegen. Bevorzugt als kosmetische Lichtschutzmittel sind die all-E- und/oder all-Z-Isomeren, ganz besonders bevorzugt sind die all-E-Isomeren.

[0046] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen, die 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitung, eine oder mehrere der Verbindungen der Formel I zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-A- und UV-B-Bereich absorbierenden Verbindungen als Lichtschutzmittel enthalten, wobei die Verbindungen der Formel I in der Regel in geringerer Menge als die UV-B-absorbierenden Verbindungen eingesetzt werden.

[0047] Die Lichtschutzmittel enthaltenden kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen sind in der Regel auf der Basis eines Trägers, der mindestens eine Ölphase enthält. Es sind aber auch Zubereitungen allein auf wäßriger Basis bei Verwendung von Verbindungen mit hydrophilen Substituenten möglich. Demgemäß kommen Öle, Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, Cremes und Pasten, Lippenschutzstiftmassen oder fettfreie Gele in Betracht.

[0048] Solche Sonnenschutzpräparate können demgemäß in flüssiger, pastöser oder fester Form vorliegen, beispielsweise als Wasser-in-Öl-Cremes, Öl-in-Wasser-Cremes und -Lotionen, Aerosol-Schaumcremes, Gele, Öle, Fettstifte, Puder, Sprays oder alkoholischwäßige Lotionen.

[0049] Übliche Ölkompone nten in der Kosmetik sind beispielsweise Paraffinöl, Glycerylstearat, Isopropylmyristat, Diisopropyladipat, 2-Ethylhexansäurecetylstearyl ester, hydriertes Polyisobuten, Vaseline, Caprylsäure/Caprinsäure-Triglyceride, mikrokristallines Wachs, Lanolin und Stearinsäure.

[0050] Übliche kosmetische Hilfsstoffe, die als Zusätze in Betracht kommen können, sind z.B. Co-Emulgatoren, Fette und Wachse, Stabilisatoren, Verdickungsmittel, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Duftstoffe, Farbstoffe, Perlglanzmittel, Konservierungsmittel, Pigmente, Elektrolyte (z.B. Magnesiumsulfat) und pH-Regulatoren. Als Co-Emulgatoren kommen vorzugsweise bekannte W/O- und daneben auch O/W-Emulgatoren wie etwa Polyglycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride in Betracht. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride; als Wachse sind u.a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachs gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen zu nennen. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte, Eiweißhydrolysate und Vitaminkomplexe zu verstehen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Hydrocolloide wie Chitosan, mikrokristallines Chitosan oder quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurerreihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Formaldehydlösung, p-Hydroxybenzoat oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuren und Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsmeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentration von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

[0051] Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 80, vorzugsweise 6 bis 40 Gew.-% und der nicht wäßrige Anteil ("Aktivsubstanz") 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann in an sich bekannter Weise, d.h. beispielsweise durch Heiß-, Kalt-, Heiß-Heiß/Kalt- bzw. PIT-Emulgierung erfolgen. Hierbei handelt es sich um ein rein mechanisches Verfahren, eine chemische Reaktion findet nicht statt.

[0052] Schließlich können weitere an sich bekannte im UV-Bereich absorbierenden Substanzen mitverwendet werden, sofern sie im Gesamtsystem der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombination aus UV-Filtern stabil sind.

[0053] Der größte Teil der Lichtschutzmittel in den zum Schutz der menschlichen Epidermis dienenden kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen besteht aus Verbindungen, die UV-Licht im UV-B-Bereich absorbieren d.h. im Bereich von 280 bis 320 nm. Beispielsweise beträgt der Anteil der erfindungsgemäß zu verwendenden UV-A-Absorber 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge von UV-B und UV-A absorbierenden Substanzen.

[0054] Als UV-Filtersubstanzen, die in Kombination mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I angewandt werden, kommen beliebige UV-A- und UV-B-Filtersubstanzen in Betracht. Beispielsweise sind zu nennen:

Nr.	Stoff	CAS-Nr. (=Säure)
5	1 4-Aminobenzoësäure	150-13-0
10	2 3-(4'Trimethylammonium)-benzylidenbornan-2-on-methylsulfat	52793-97-2
15	3 3,3,5-Trimethyl-cyclohexyl-salicylat (Homosalatum)	118-56-9
20	4 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Oxybenzonum)	131-57-7
25	5 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihre Kalium-, Natrium- u. Triethanolaminsalze 3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis(7,7-dimethyl-	27503-81-7
30	6 2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-methansulfonsäure) und ihre Salze	90457-82-2
35	7 4-Bis(polyethoxy)amino-benzoësäurepolyethoxyethylester	113010-52-9
40	8 4-Dimethylamino-benzoësäure-2-ethylhexylester	21245-02-3
45	9 Salicylsäure-2-ethylhexylester	118-60-5
50	10 4-Methoxy-zimtsäure-2-isoamylester	71617-10-2
55	11 4-Methoxy-zimtsäure-2-ethylhexylester	5466-77-3
60	12 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfon-(Sulisobenzonum) und das Natriumsalz	4065-45-6
65	13 3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on	36861-47-9
70	14 3-Benzylidenbornan-2-on	16087-24-8
75	15 1-(4'-Isopropylphenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion	63260-25-9
80	16 4-Isopropylbenzylsalicylat	94134-93-7
85	17 2,4,6-Trianilin-(o-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin	88122-99-0
90	18 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und ihr Ethylester	104-98-3
95	19 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureethylester	5232-99-5
100	20 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester	6197-30-4
105	21 Menthyl-o-aminobenzoate oder: 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-2-aminobenzoate	134-09-8
110	22 Glyceryl p-aminobenzoat oder: 4-Aminobenzoësäure-1-glyceryl-ester	136-44-7
115	23 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon (Dioxybenzone)	131-53-3
120	24 2-Hydroxy-4-methoxy-4-methylbenzophenon (Mexanon)	1641-17-4
125	25 Triethanolamin Salicylat	2174-16-5
130	26 Dimethoxyphenylglyoxalsäure oder: 3,4-dimethoxy-phenyl-glyoxal-saures Natrium	4732-70-1
135	27 3-(4'Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und seine	56039-58-8
140	28 4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan	70356-09-1
145	29 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon	131-55-5
150	30 Dimethicon-diethylbenzalmalonat Bis[2-hydroxy-5-tert.-octyl-3-	207574-74-1
155	31 (benzotriazol-2-yl)phenylmethan (Bisoctyltriazon) 1H-Benzimidazol-4,6-disulfonsäure,	103597-45-1
160	32 2,2'-(1,4-phenylen)bis-, Di-Natriumsalz (Benzimidazylat) Phenol, 2,2'-[6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-	180898-37-7
165	33 triazin-2,4-diy]bis[5-[(2-ethylhexyl)oxy] (Aniso Triazin)	187393-00-6

[0055] Schließlich sind auch mikronisierte Pigmente wie Titandioxid und Zinkoxid zu nennen.

[0056] Zum Schutz menschlicher Haare vor UV-Strahlen können die erfindungsgemäß Lichtschutzmittel der Formel I in Shampoos, Lotionen, Gelen, Haarsprays, Aerosol-Schaumcremes oder Emulsionen in Konzentrationen von 0,1

bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 7 Gew.-% eingearbeitet werden. Die jeweiligen Formulierungen können dabei u.a. zum Waschen, Färben sowie zum Frisieren der Haare verwendet werden.

[0057] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen zeichnen sich in der Regel durch ein besonders hohes Absorptionsvermögen im Bereich der UV-A-Strahlung mit scharfer Bandenstruktur aus. Weiterhin sind sie gut in kosmetischen Ölen löslich und lassen sich leicht in kosmetische Formulierungen einarbeiten. Die mit den Verbindungen I hergestellten Emulsionen zeichnen sich besonders durch ihre hohe Stabilität, die Verbindungen I selber durch ihre hohe Photostabilität aus, und die mit I hergestellten Zubereitungen durch ihr angenehmes Hautgefühl aus.

[0058] Die UV-Filterwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I kann auch zur Stabilisierung von Wirk- und Hilfsstoffen in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen ausgenutzt werden.

[0059] Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich auch in hervorragender Weise zum Stabilisieren von organischen Materialien gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme.

[0060] Als Kunststoffe, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen I stabilisiert werden können, seien beispielweise genannt:

15 Polymere von Mono- und Diolefinen, wie z.B. Polyethylen niedriger oder hoher Dichte, Polypropylen, lineares Polybuten-1, Polysisopren, Polybutadien sowie Copolymerisate von Mono- oder Diolefinen oder Mischungen der genannten Polymeren;

20 Copolymerisate von Mono- oder Diolefinen mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere;

25 Polystyrol sowie Copolymeren von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen und/oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril (SAN), Styrol-Ethylmethacrylat, Styrol-Butadien-Ethylacrylat, Styrol-Acrylnitril-Methacrylat, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) oder Methylmethacrylat-Butadien-Styrol (MBS);

Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid sowie deren Copolymeren;

30 Polymere, die sich von α,β -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile;

Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. von deren Acrylderivaten oder Acetalen ableiten, z.B. Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat;

35 Polyurethane, Polyamide, Polyharnstoffe, Polyphenylenether, Polyester, Polycarbonate, Polyoxyethylene, Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

[0061] Weiterhin können mit den erfindungsgemäßen Verbindungen I Lacküberzüge stabilisiert werden, z.B. Industrielackierungen. Unter diesen sind Einbrennlackierungen, unter diesen wiederum Fahrzeuglackierungen, vorzugsweise Zweischichtlackierungen, besonders hervorzuheben.

[0062] Die erfindungsgemäßen Verbindungen I können in fester oder gelöster Form dem Lack zugesetzt werden. Ihre gute Löslichkeit in Lacksystemen ist dabei von besonderem Vorteil.

[0063] Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Verbindungen I zum Stabilisieren von Polyolefinen, insbesondere von Polyethylen, von Polycarbonaten, von Polyamiden, von Polyester, von Polystyrol, von ABS und von Polyurethanen verwendet. Insbesondere können auch Folien aus den genannten Kunststoffen stabilisiert werden.

[0064] Für diese Anwendungsbereiche werden die Verbindungen in Konzentrationen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Kunststoffs, eingesetzt, bevorzugt in einer Konzentration von 0,02 bis 2 Gew.-%. Die Kombination mit anderen Stabilisatoren, beispielsweise Antioxidantien, Metalldesaktivatoren oder anderen Lichtschutzmitteln sowie mit antistatischen oder flammhemmenden Mitteln, ist oft vorteilhaft. Besonders wichtige Costabilisatoren sind beispielsweise sterisch gehinderte Phenole sowie Phosphite, Phosphonite, Amine und Schwefelverbindungen.

[0065] Als geeignete Costabilisatoren kommen z.B. in Betracht:

Phenolische Antioxidationsmittel wie

55 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol,
n-Octadecyl- β -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenol)-propionat,
1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-butan,
1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol,

EP 1 008 586 A1

1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat,
1,3,5-Tris-[β -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionylethyl]-isocyanurat,
1,3,5-Tris-(2,6-di-methyl-3-hydroxy-4-tert.-butylbenzyl)-isocyanurat und
Pentaerythrit-tetrakis-[β -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy)-propionat],

5

phosphorhaltige Antioxidantien wie

Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Distearylpenetaerythritphosphit,
Tris-(2,4-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphit,
Tris-(2-tert.-butyl-4-methylphenyl)-phosphit,
Bis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit und
Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphit,

10

schwefelhaltige Antioxidantien wie

15

Dilaurylthiodipropionat,
Dimyritylthiodipropionat,
Distearylthiodipropionat,
Pentaerythrittetraakis-(β -laurylthiopropionat) und
Pentaerythrittetraakis-(β -hexylthiopropionat),

20

sterisch gelinderte Amine wie

25

Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat,
Bis-(1,2,2,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat,
Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester,
N,N'-Bis(formyl)-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,6-hexandiamin,

30

das Kondensationsprodukt von

35

1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure,

das Kondensationsprodukt von

40

N,N'-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl)-hexamethylenediamin und
4-tert.-Octylamino-2,6-dichlor, 1,3,5-s-triazin,
Poly-[3-(Eicosyl/Tetracosyl)-1-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-pyrrolidin-2,5-dion],
Tris-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl)-nitrilotriacetat,
Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetracarbonsäure,
1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon),

45

die Kondensationsprodukte von

50

4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinen und Tetramethylolacetylendiharnstoffen sowie
2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole,
2-Hydroxybenzophenone,
Arylester von Hydroxybenzoësäuren,
 α -Cyanozimtsäurederivate,
Nickelverbindungen oder
Oxalsäuredianilide.

55

[0066] Zur Vermischung der erfundungsgemäßen Verbindungen I, vor allem mit Kunststoffen, können alle bekannten Vorrichtungen und Methoden zum Einmischen von Stabilisierungsmitteln oder anderen Zusätzen in Polymere angewandt werden.

55

[0067] Die erfundungsgemäßen oligomeren 4,4-Diarybutadiencarbonsäureester und -amide zeichnen sich durch eine gute Verträglichkeit mit den üblichen Kunststoffarten und durch eine gute Löslichkeit und eine ausgezeichnete Verträglichkeit in den üblichen Lacksystemen aus. Sie haben in der Regel keine oder nur eine sehr geringe Eigenfarbe, sind bei den üblichen Kunststoff- und Lack-Verarbeitungstemperaturen stabil und nicht flüchtig und bewirken eine lange

Schutzdauer der mit ihnen behandelten Materialien. Vor allem jedoch zeigen sie praktisch keine Migrationsneigung in Kunststoffen.

Beispiele

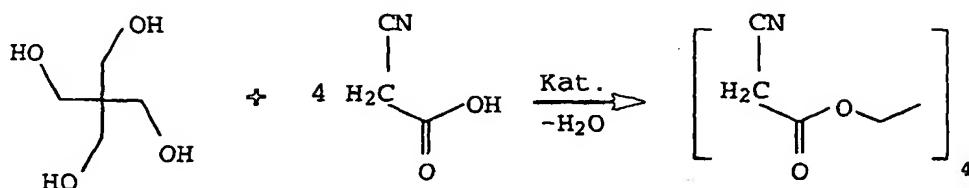
5

Beispiel 1

[0068]

10

a)



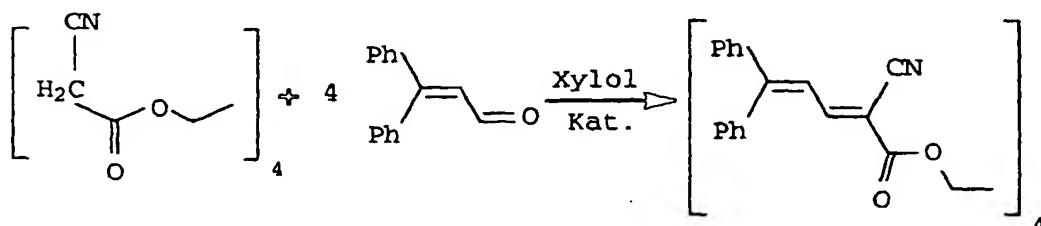
15

20

0,1 mol Cyanessigsäure wurden mit 0,025 mol Pentaerythrit in 200 ml Xylol suspendiert. Man setzte 2 g para-Toluolsulfonsäure hinzu und erhitze unter Rückflußkühlung zum Sieden, wobei das entstehende Reaktionswasser am Wasserabscheider entfernt wurde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtrierte man vom Produkt ab, wusch zweimal mit Wasser nach und trocknete bei 50°C im Vakuum (200 mbar). Ausbeute 80 % d. Theorie.

25

b)



30

40

0,05 mol der Verbindung aus 1 a) wurden mit 0,2 mol β-Phenylzimtaldehyd in 150 ml Xylol suspendiert. Nach Zugabe von 2 ml Piperidin und 2 ml Eisessig wurde unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Die Reaktion war nach ca. 6 h beendet (DC-Kontrolle). Man saugte ab und kristallisierte aus Xylol um.

Ausbeute 70 % d. Theorie.

$\lambda_{\text{max.}} : 352$; $E_1^1 : 810$

45 Beispiel 2

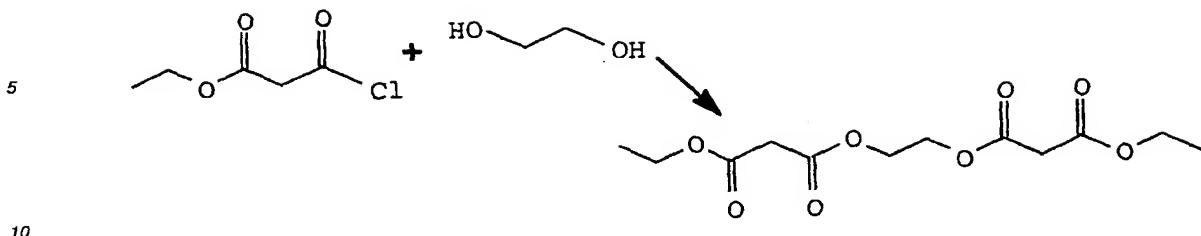
[0069]

50

a)

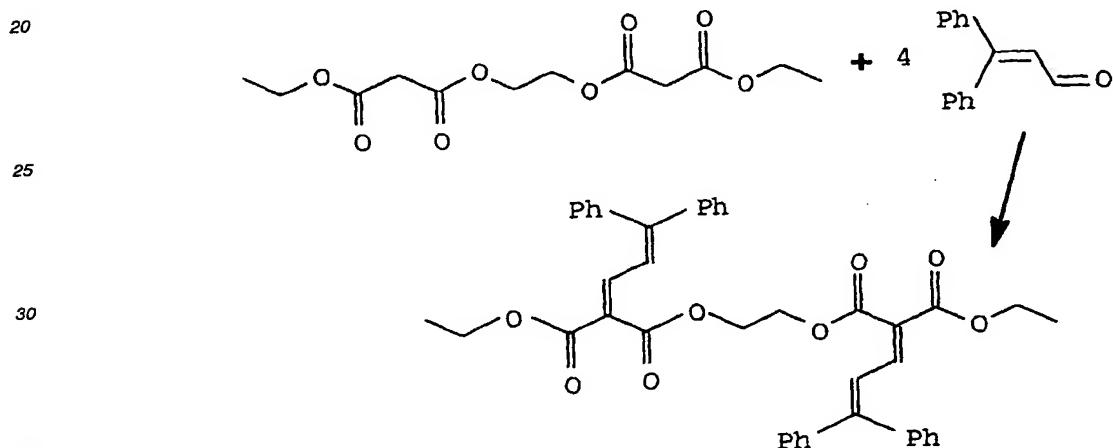
55

EP 1 008 586 A1



0,0475 mol Ethylenglykol und 0,1 mol Triethylamin wurden in 100 ml Toluol gelöst, die Lösung bei 15 bis 20°C vorsichtig mit 0,1 mol Malonsäurechloridmonoethylester versetzt und 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Man setzte 200 ml Wasser hinzu und trennte die Phasen. Die organische Phase wurde zweimal mit 150 ml Wasser und einmal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 engte man ein und erhielt ein schwach gelbes Öl. Ausbeute 58 % d. Theorie.

b)

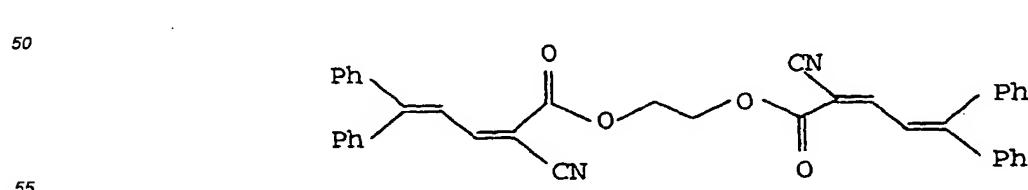


40 0,025 mol der Verbindung aus 2 a) und 0,05 mol β -Phenylzimtaldehyd wurden in 100 ml Ethanol gelöst und mit 2 ml Piperidin und 2 ml Eisessig versetzt. Man erhitzte 5 h unter Rückflußkühlung zum Sieden, setzte Wasser zu und trennte das sich abscheidende Öl ab. Die wässrige Phase wurde mit Methylchlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Ausbeute 60 % d. Theorie gelbes zäfflüssiges Öl.

λ_{max} : 336; E_1 : 800

45

Copyright © 2014 Pearson Education, Inc.



$\lambda_{\text{max.}} : 354$; $E_1 : 850$

hergestellt.

5 Beispiel 4

(Kosmetische Zubereitung)

[0071]

10

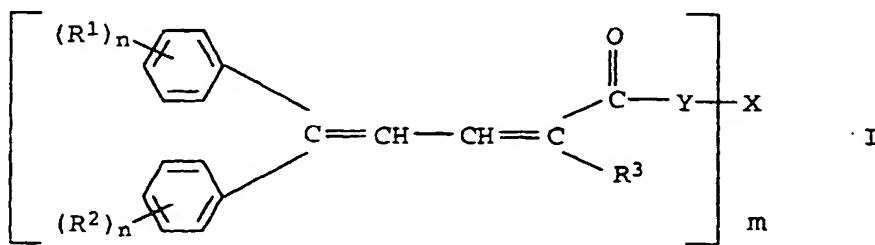
Sonnencreme (LSF 20)		
	Massengehalt (Gew. -%)	
15	ad 100	Wasser
20	8,00	Octyl Methoxycinnamat
25	8,00	Titanium Dioxid
30	6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
35	5,00	Verbindung des Beispiels 1
40	6,00	Mineralöl
	5,00	Zink Oxid
	5,00	Isopropyl Palmitat
	5,00	Imidazolidinyl Urea
	3,00	Jojobaöl.
	2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
	1,00	4-Methylbenzyliden Campher
	0,60	Magnesium Stearat
	0,50	Tocopheryl Acetat
	0,25	Methylparaben
	0,20	Disodium EDTA
	0,15	Propylparaben

Patentansprüche

1. Oligomere 4,4-Diarybutadienkarbonsäureester bzw. -amide der Formel I

45

50



55

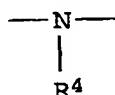
in der

EP 1 008 586 A1

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, araliphatischen oder heterocyclischen Rest oder wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten, bedeuten;

5 R³ einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, araliphatischen oder heterocyclischen Rest oder ein Rest, der über eine Carbonyl-, Sulfonyl- oder eine Phosphorylgruppe gebunden ist oder eine Carbonsäureester- oder eine Cyanogruppe bedeutet;

10 Y für die Gruppe —O— oder



15

steht, in der

20 R⁴ Wasserstoff, einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, araliphatischen oder heterocyclischen Rest und

m die Werte 2 bis 10,

n die Werte 1 bis 3 und

25 X den m-wertigen Rest eines Polyols mit 2 bis 10 Hydroxyl-gruppen bedeuten.

2. Oligomere 4,4-Diarylbutadiencarbonsäureester oder -amide der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Variablen unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen haben:

30 R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxycarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

35 R³ Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, O=S(-R⁵)=O, O=S(-OR⁵)=O, R⁷O-P(-OR⁸)=O, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

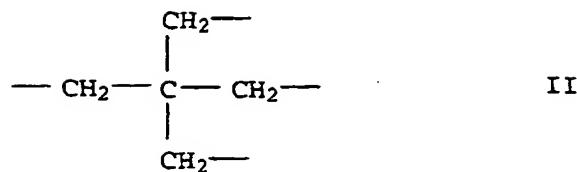
40 R⁴ bis R⁸ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, jeweils gegebenenfalls substituiert;

wobei die Variablen R⁵ bis R⁸ untereinander, jeweils zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können.

45 3. Oligomere 4,4-Diarylbutadiencarbonsäureester oder -amide der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X einen Ethylenrest bedeutet.

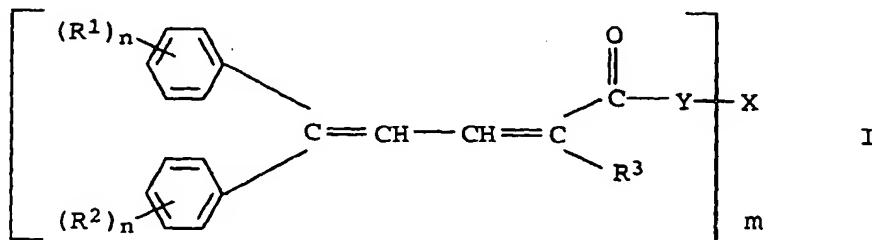
50 4. Oligomere 4,4-Diarylbutadiencarbonsäureester oder -amide der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X den Rest des Pentaerythrts der Formel II

55



10 bedeutet.

5. Verwendung von oligomeren 4,4-Diarylbutadiencarbonsäuren oder -amiden der Formel I

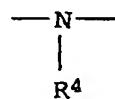


25 in der

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, araliphatischen oder heterocyclischen Rest oder wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten, bedeuten;

30 R^3 einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, araliphatischen oder heterocyclischen Rest oder ein Rest, der über eine Carbonyl-, Sulfonyl- oder eine Phosphorylgruppe gebunden ist oder eine Carbonsäureester- oder eine Cyanogruppe bedeutet;

35 Y für die Gruppe $-\text{O}-$ oder



45 steht, in der

R^4 Wasserstoff, einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, araliphatischen oder heterocyclischen Rest und

50 m die Werte 2 bis 10,

n die Werte 1 bis 3 und

X den m -wertigen Rest eines Polyols mit 2 bis 10 Hydroxylgruppen bedeuten,

55 als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

6. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 als photostabile UV-A-Filter.

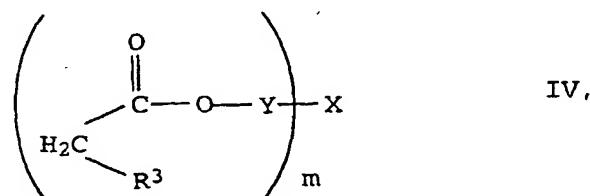
EP 1 008 586 A1

7. Lichtschutzmittel enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder der menschlichen Haare gegen UV-Licht im Bereich von 280 bis 400 nm, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem kosmetisch und pharmazeutisch geeigneten Träger, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen, als photostabile UV-Filter wirksame Mengen von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 enthalten.

5

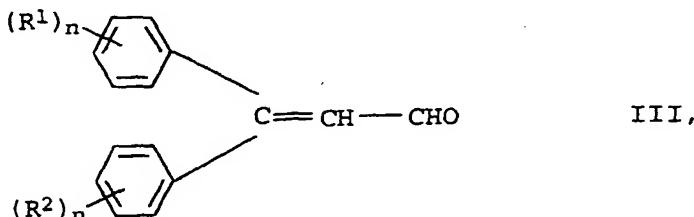
8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man oligomere, gegebenenfalls substituierte Essigsäureester der Formel IV

10



15 mit m mol von Verbindungen der Formel III

20



25

30

umgesetzt,
in denen R¹, R², R³, X, Y, m und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 12 2878

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betitl. Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)		
A	WO 96 15102 A (BASF) 23. Mai 1996 (1996-05-23) * Ansprüche; Beispiele 1-5 *	1,5-7	C07C255/41 C07C69/618 A61K7/42		
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199513 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B05, AN 1995-093802 XP002132962 & JP 07 017912 A (SHISEIDO CO LTD), 20. Januar 1995 (1995-01-20) * Zusammenfassung *	1,5-7			
D,A	WO 91 11989 A (L'ORÉAL) 22. August 1991 (1991-08-22) * Ansprüche; Beispiele *	1,5-7			
P,D, A	DE 197 55 649 A (BASF) 17. Juni 1999 (1999-06-17) * Ansprüche; Beispiele *	1,5-7	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7) C07C A61K		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	14. März 2000	Zervas, B			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze				
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist				
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument				
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 12 2878

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

14-03-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9615102 A	23-05-1996	DE	4440055 A	15-05-1996
		DE	19519895 A	05-12-1996
		AU	3980395 A	06-06-1996
		BG	101460 A	31-08-1998
		BR	9509644 A	16-09-1997
		CA	2204430 A	23-05-1996
		CN	1162955 A,B	22-10-1997
		CZ	9701349 A	15-04-1998
		EP	0790980 A	27-08-1997
		EP	0900782 A	10-03-1999
		FI	971991 A	09-05-1997
		JP	10511081 T	27-10-1998
		NO	972156 A	09-07-1997
		PL	320203 A	15-09-1997
		SK	56097 A	08-07-1998
		US	5821380 A	13-10-1998
JP 7017912 A	20-01-1995	KEINE		
WO 9111989 A	22-08-1991	FR	2658075 A	16-08-1991
		AT	96654 T	15-11-1993
		AU	652742 B	08-09-1994
		AU	7310591 A	03-09-1991
		CA	2076003 A,C	15-08-1991
		DE	69100593 D	09-12-1993
		DE	69100593 T	31-03-1994
		DK	514491 T	29-11-1993
		EP	0514491 A	25-11-1992
		ES	2060370 T	16-11-1994
		JP	2975682 B	10-11-1999
		JP	5504572 T	15-07-1993
		PT	96709 A,B	31-10-1991
		US	5587150 A	24-12-1996
		US	5576354 A	19-11-1996
		ZA	9101104 A	27-11-1991
DE 19755649 A	17-06-1999	AU	7997798 A	25-02-1999
		CN	1218660 A	09-06-1999
		EP	0916335 A	19-05-1999
		JP	11116455 A	27-04-1999

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts.Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)